

NEW 2-PYRIMIDINYLOXY-N-ARYL-BENZYLAMINE DERIVATIVES, THEIR PROCESSES AND USES

Patent number: WO0234724

Publication date: 2002-05-02

Inventor: LU LONG (CN); CHEN JIE (CN); WU JUN (CN); LING WEN (CN); MAO LISHENG (CN); LI MINGZHI (CN); CAI XIAN (CN); PENG WEILI (CN); WU YONG (CN); WU SHENGGAN (CN); WANG HONGJUN (CN); WANG GUOCHAO (CN); CUI HU (CN); HAN SHIDONG (CN); QIU WEILIAN (CN); WANG YONGHUA (CN)

Applicant: SHANGHAI INST ORGANIC CHEM (CN); ZHEJIANG CHEMICAL INDUSTRY RES (CN); LU LONG (CN); CHEN JIE (CN); WU JUN (CN); LING WEN (CN); MAO LISHENG (CN); LI MINGZHI (CN); CAI XIAN (CN); PENG WEILI (CN); WU YONG (CN); WU SHENGGAN (CN); WANG HONGJUN (CN); WANG GUOCHAO (CN); CUI HU (CN); HAN SHIDONG (CN); QIU WEILIAN (CN); WANG YONGHUA (CN)

Classification:

- **international:** *A01N43/54; C07D239/60; A01N43/48; C07D239/00;*
(IPC1-7): C07D239/34; A01N43/54; C07D401/12;
C07D409/12

- **european:** A01N43/54; C07D239/60

Application number: WO2001CN01395 20010913

Priority number(s): CN20000130735 20001016; CN20010112689
20010420; CN20010113199 20010629

Also published as:

 EP1327629 (A1)
 US6800590 (B2)
 US2003220198 (A1)
 CA2425984 (A1)

Cited documents:

 EP0468695

Abstract of WO0234724

This invention relates to new 2-pyrimidinyloxy-N-aryl-benzylamine derivatives of formula (I), processes for their preparation and their uses as chemical herbicide in agriculture, wherein D, E, X, and R1-R3 have the meanings given in the description.

[Report a data error here](#)

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局(43) 国际公布日:
2002年5月2日 (02.05.02)

PCT

(10) 国际公布号:
WO 02/34724 A1(51) 国际分类号⁷: C07D 239/34, 401/12, 409/12, A01N 43/54

[CN/CN]; 中国上海市枫林路 354 号, Shanghai 200032 (CN)。韩世东(HAN, Shidong) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市天目路 387 号, Zhejiang 310023 (CN)。邱维莲(QIU, Weilan) [CN/CN]; 中国上海市枫林路 354 号, Shanghai 200032 (CN)。王永华(WANG, Yonghua) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市天目山路 387 号, Zhejiang 310023 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN01/01395

(22) 国际申请日: 2001年9月13日 (13.09.01)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

00130735.5	2000年10月16日 (16.10.00)	CN
01112689.2	2001年4月20日 (20.04.01)	CN
01113199.3	2001年6月29日 (29.06.01)	CN

(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 中国科学院上海有机化学研究所(SHANGHAI INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国上海市枫林路 354 号, Shanghai 200032 (CN)。浙江省化工研究院 (ZHEJIANG CHEMICAL INDUSTRY RESEARCH INSTITUTE) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市环城北路 47 号, Zhejiang 310023 (CN)。

(72) 发明人: 及

(75) 发明人/申请人(仅对美国): 吕龙(LU, Long) [CN/CN]; 中国上海市枫林路 354 号, Shanghai 200032 (CN)。陈杰(CHEN, Jie) [CN/CN]; 吴军(WU, Jun) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市天目山路 387 号, Hangzhou 310023 (CN)。凌文(LING, Wen) [CN/CN]; 毛礼胜(MAO, Lisheng) [CN/CN]; 中国上海市枫林路 354 号, Shanghai 200023 (CN)。李明智(LI, Mingzhi) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市天目山路 387 号, Zhejiang 310023 (CN)。蔡娴(CAI, Xian) [CN/CN]; 中国上海市枫林路 354 号, Shanghai 200032 (CN)。彭伟立(PENG, Weili) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市天目山路 387 号, Zhejiang 310023 (CN)。吴勇(WU, Yong) [CN/CN]; 中国上海市枫林路 354 号, Shanghai 200032 (CN)。吴声敢(WU, Shenggan) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市天目山路 387 号, Zhejiang 310023 (CN)。王红军(WANG, Hongjun) [CN/CN]; 中国上海市枫林路 354 号, Shanghai 200032 (CN)。王国超(WANG, Guochao) [CN/CN]; 中国杭州市天目山路 387 号, Zhejiang 310023 (CN)。崔虎(CUI, Hu)

(74) 代理人: 上海智信专利代理有限公司(SHANGHAI ZHI XIN PATENT AGENT LTD.); 中国上海市肇嘉浜路 446 号伊泰利大厦 10 楼, Shanghai 200031 (CN)。

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(84) 指定国(地区): ARIPO 专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

根据细则 4.17 的声明:

- 关于申请人在国际申请日有权申请并被授予专利(细则 4.17(ii))对除美国以外的所有指定国
- 关于申请人在国际申请日有权要求该在先申请的优先权(细则 4.17(iii))对除美国以外的所有指定国
- 关于申请人在国际申请日有权要求该在先申请的优先权(细则 4.17(iii))对下列指定国: 美国
- 发明人资格(细则 4.17(iv))仅对美国

本国际公布:

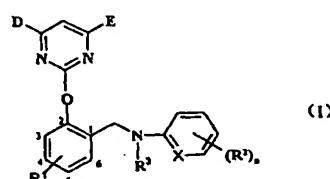
- 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期 PCT 公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: NEW 2-PYRIMIDINYLOXY-N-ARYL-BENZYLAMINE DERIVATIVES, THEIR PROCESSES AND USES

(54) 发明名称: 2-嘧啶氧基-N-芳基苄胺衍生物、制备方法及应用

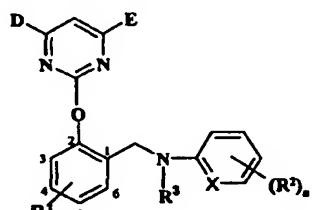
(57) Abstract: This invention relates to new 2-pyrimidinyloxy-N-aryl-benzylamine derivatives of formula (I), processes for their preparation and their uses as chemical herbicide in agriculture, wherein D, E, X, and R¹-R³ have the meanings given in the description.

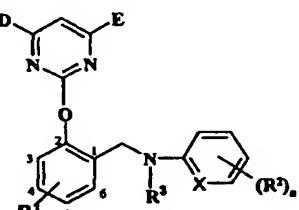




(57) 摘要

本发明涉及一类新的 2—嘧啶氧基—N—芳基苄胺衍生物、制备方法及其作为农用



化学除草剂的应用,该化合物结构如下所示: ，其中: D 或 E 为氢、卤素、C₁—C₄烷基、C₁—C₄烷氧基、C₁—C₄卤代烷基或C₁—C₄卤代烷氧基，R¹为氢、卤素、C₁—C₄烷基、C₁—C₄烷氧基，R²为氢、卤素、C₁—C₄烷基、C₁—C₄烷氧基、C₁—C₄胺甲酰基、C₁—C₄烷酯基、C₁—C₄卤代烷基、氰基、硝基、羧基或其碱金属盐、碱土金属盐或有机铵盐、C₁—C₄烷酰氨基、C₁—C₄卤代烷酰氨基、杂环酰氨基、苯或取代苯甲酰氨基、苯并或取代苯并化合物，R³为氢、C₁—C₄烷酰基、C₁—C₄卤代烷酰基、苯甲酰基或C₁—C₄烷氧乙酰基，X为氢或氮，n=1—3。

2—嘧啶氧基—N—芳基苄胺衍生物、制备方法及应用

技术领域

本发明涉及一类新的 2—嘧啶氧基—N—芳基苄胺衍生物、制备方法及其作为农用化学除草剂的应用。

背景技术

农药是人类获得粮食，确保农业稳产、丰产不可缺少的生产资料，近百年来，农药如杀虫剂、杀菌剂、除草剂等为人类作出了巨大的贡献。近年来，随着世界人口的不断增长，人类对粮食的需要也在不断增加，但是耕地增长的速度远远跟不上人口增长的速度，要解决这个世界性难题，必须依靠提高单位面积的粮食产量和改善作物品质，这就必须采用各种手段，如育种、栽培、施肥等，而农药的应用也是其中必不可少的手段之一。但是，应该看到的是，农药在为人类文明作出巨大贡献的同时，由于认识方面的局限性，高毒、高残留的农药也给人类赖以生存的环境带来了负面影响。随着社会的进步和文明的提高，开发高效、低毒、易降解、安全性和环境相容性好的绿色农药，以取代那些低效、高毒、高残留及抗性高的传统农药已成为当今新农药创制的方向。

嘧啶氧基苯类衍生物可以作为化学除草剂已经早有文献报道，如 Agr. Biol. Chem., Vol. 30, P896 (1966); 日本专利 79—55729; 美国专利 4,248,619 和 4,427,437。近来，在嘧啶氧基苯类衍生物的基础上，一类具有优异除草活性的化合物——嘧啶水杨酸类衍生物被发现，如欧洲专利 223,406、249,708、287,072、287,079、315,889、321,846、330,990、335,409、346,789、363,040、402,751、435,170、435,186、457,505、459,243、468,690、658,549 和 768034; 日本专利 04368361; 英国专利 2,237,570; 德国专利 3,942,476 等。其中具有代表性的例子有：嘧草硫醚 (Pyriothiobac-sodium, KIH—2031, 欧洲专利 315889)、双草醚 (Bispyribac-sodium, KIH—2023, 欧洲专利 321846)、嘧草醚 (Pyriminobac-methyl, KIH—6127, 日本专利 04368361)、嘧啶肟草醚 (Pyribenzoxim, 欧洲专利 658549) 和环脂草醚 (Pyriftalid, 欧洲专利 768034)，它们的作用机制与磺酰脲类除草剂相同，均为乙酰乳酸合成酶 (ALS) 的抑制剂，破坏植物体内氨基酸如缬氨酸、亮氨酸和异亮氨酸的合成。虽然嘧啶水杨酸类化合物具有很高的除草活性，但是目前仅适用于棉花田和水稻田的除草。

发明目的

本发明目的是提供一种 2-嘧啶氧基-N-芳基苄胺衍生物。

本发明目的还提供一种上述的 2-嘧啶氧基-N-芳基苄胺衍生物的制备方法。

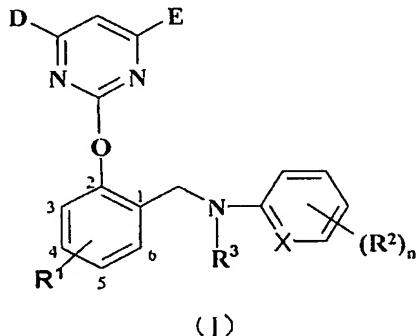
本发明的另一目的是提供一种上述的 2-嘧啶氧基-N-芳基苄胺衍生物作为有效活性成分在农用化学除草的应用。

发明概要

本发明是一种 2-嘧啶氧基-N-芳基苄胺衍生物。系由水杨醛与芳胺反应制备中间体 (II)，通过还原可以合成中间体 (III)，将中间体 (III) 与 2-甲砜基-4-D,6-E-取代嘧啶在碱的存在下反应制得目标产物中的一种 2-嘧啶氧基-N-芳基苄胺，该化合物与酸酐或酰氯化合物及碱的反应可制得另一种目标产物 2-嘧啶氧基-N-芳基苄胺的酰化产物。本发明的化合物是一种农药化学除草剂的活性组份，采用农药工业制剂加工的一般方法，加入助剂，可配制成各种水剂、油剂、乳剂、粉剂、粒剂或胶囊剂等，用于油菜、棉花、水稻、大豆等农作物的杂草防治。

发明内容

本发明的 2-嘧啶氧基-N-芳基苄胺衍生物的结构如下述结构式 (I) 所示：



其中：

D 和 E 可以是相同的或者不同的基团，分别为氢、卤素、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 烷氧基、C₁—C₄ 卤代烷基或 C₁—C₄ 卤代烷氧基，特别可取的是 D 和 E 两者均为甲氧基。

R¹ 为氢、卤素、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 烷氧基，它在苯环上可处于 3、4、5、6 位中的任何一个位置。

R² 为氢、卤素、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 烷氧基、C₁—C₄ 氨甲酰基、C₁—C₄ 烷酯基；C₁—C₄ 卤代烷基特别是三氟甲基；氨基；硝基；羧基或其碱金属盐、碱土金属盐或有机铵盐；C₁—C₄ 烷酰氨基；C₁—C₄ 卤代烷酰氨基特别是三氟甲酰氨基；苯或取代苯甲

酰氨基（取代基可以为处于邻位、间位或对位的卤素、C₁—C₄烷基、C₁—C₄烷氧基、三氟甲基、氨基、硝基等）；杂环酰氨基（如吡啶、噻吩、噻唑、嘧啶等）。其中R²可以处于苯环的邻位、间位或对位，n=1—3，也可以为苯并或取代苯并化合物，其中尤为可取的是R²为可以处于苯环邻位、间位或对位的单取代的卤素；甲基；甲氧基；三氟甲基；C₁—C₄烷酯基；C₁—C₄胺甲酰基；羧基或其钠盐、钾盐或铵盐；C₁—C₄烷酰氨基；苯或取代苯甲酰氨基；杂环酰氨基等。

R³为氢、C₁—C₄烷酰基、C₁—C₄卤代烷酰基、苯甲酰基和C₁—C₄烷氧乙酰基，其中较为可取的是氢、乙酰基、氯乙酰基、二氯乙酰基、苯甲酰基或甲氧乙酰基，尤为可取的是R³为氢。

X为氢或氮，尤为可取的是X为氢。

下面，我们将本发明所涉及的典型化合物列于表1。

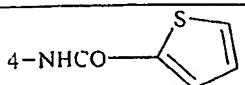
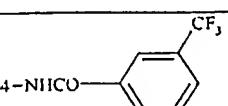
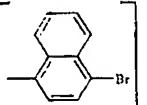
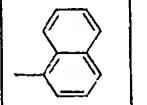
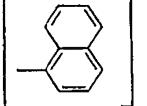
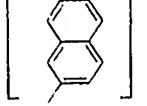
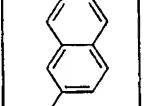
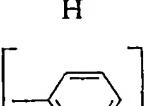
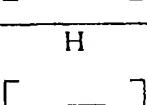
表1、2—嘧啶氧基—N—芳基苄胺衍生物

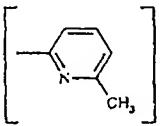
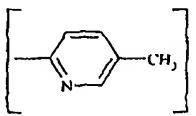
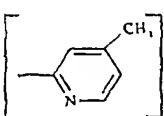
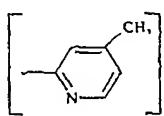
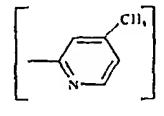
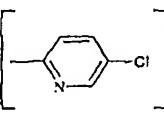
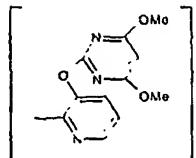
化合物 编号	D=E	R ¹	R ²		R ³	X
I-1	OMe	H		H	H	H
I-2	OMe	6-Cl		H	H	H
I-3	OMe	5-F		H	H	H
I-4	OMe	5-OMe		H	H	H
I-5	OMe	5-Cl		H	H	H
I-6	OMe	H		2-氟	H	H
I-7	OMe	H		2-氟	-COCH ₂ OCH ₃	H
I-8	OMe	H		2-氟	-COCH ₂ Cl	H
I-9	OMe	H		3-氟	-COCH ₂ Cl	H
I-10	OMe	6-Cl		4-氟	H	H
I-11	OMe	H		2-氯	H	H
I-12	OMe	H		2-氯	-COCH ₂ Cl	H
I-13	OMe	H		3-氯	H	H

I-14	OMe	H	3-氯	-COCH ₂ Cl	H
I-15	OMe	H	3-氯	-COCH ₂ OCH ₃	H
I-16	OMe	H	4-氯	H	H
I-17	OMe	H	4-氯	-COCH ₂ Cl	H
I-18	OMe	H	4-氯	-COCH ₂ OCH ₃	H
I-19	OMe	3-OMe	2-溴	H	H
I-20	OMe	H	4-溴	H	H
I-21	OMe	H	4-溴	-CO(CH ₂) ₃ Cl	H
I-22	OMe	H	4-溴	-COPh	H
I-23	OMe	H	4-溴	-COCHCl ₂	H
I-24	OMe	H	4-溴	-COCH ₂ CH ₃	H
I-25	OMe	H	4-溴	-COCHCl ₂	H
I-26	OMe	H	2-碘	H	H
I-27	OMe	H	2-碘	-COCH ₂ Cl	H
I-28	OMe	H	3-碘	H	H
I-29	OMe	H	3-碘	-COCH ₂ Cl	H
I-30	OMe	H	3-碘	-COCH ₂ OCH ₃	H
I-31	OMe	H	4-碘	H	H
I-32	OMe	H	4-碘	-COCH ₂ Cl	H
I-33	OMe	H	4-碘	-COCHCl ₂	H
I-34	OMe	H	4-碘	-COCH ₃	H
I-35	OMe	H	4-碘	-COCH ₂ OCH ₃	H
I-36	OMe	H	2-甲基	H	H
I-37	OMe	H	2-甲基	-COCH ₂ Cl	H
I-38	OMe	H	4-甲基	H	H
I-39	OMe	H	4-甲基	-COCH ₂ Cl	H
I-40	OMe	H	2-三氟甲基	H	H
I-41	OMe	H	2-三氟甲基	-COCH ₂ Cl	H
I-42	OMe	H	4-三氟甲基	H	H

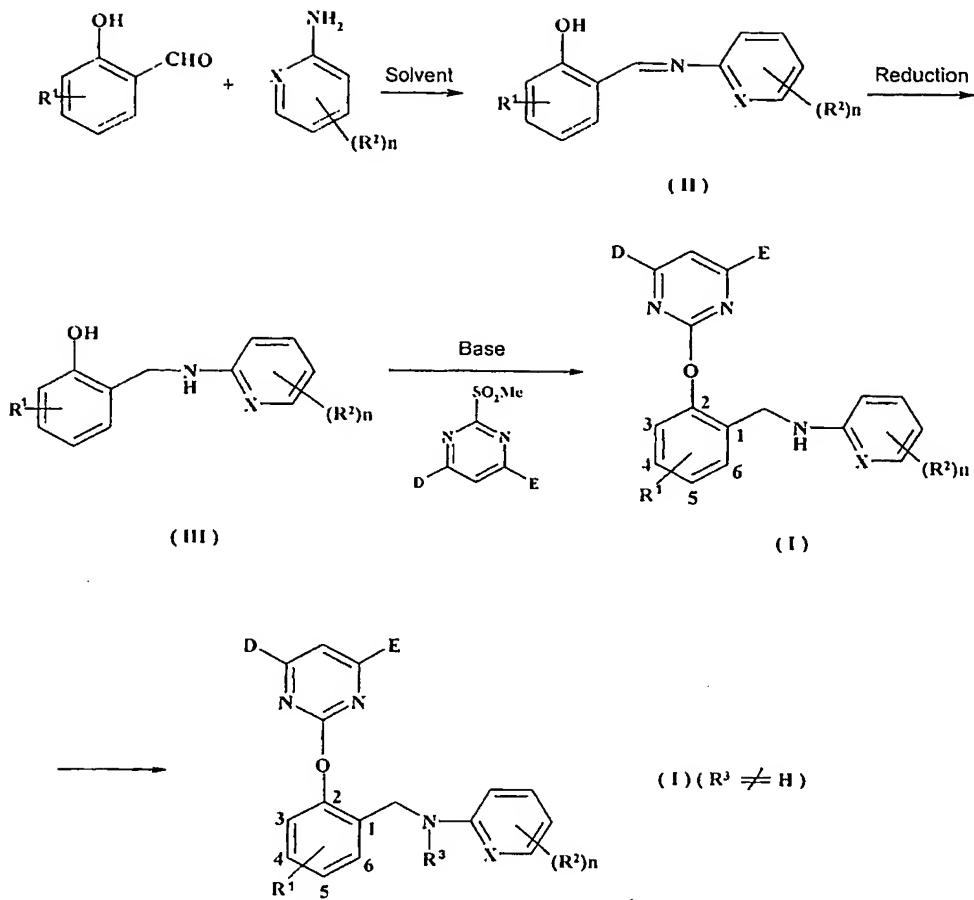
I-43	OMe	H	4-三氟甲基	-COCH ₂ Cl	H
I-44	OMe	H	4-OMe	H	H
I-45	OMe	H	4-OMe	-COCHCl ₂	H
I-46	OMe	H	4-OMe	-CO(CH ₂) ₃ Cl	H
I-47	OMe	H	3,4-二氟	H	H
I-48	OMe	H	2,5-二氟	H	H
I-49	OMe	H	2,5-二氟	-COCH ₂ Cl	H
I-50	OMe	H	2,3-二氟	H	H
I-51	OMe	H	2,3-二氟	-COCH ₂ Cl	H
I-52	OMe	H	3,4-二氟	H	H
I-53	OMe	H	3,4-二氟	-COCH ₂ Cl	H
I-54	OMe	H	3,4-二氟	-COCH ₂ OCH ₃	H
I-55	OMe	3-OMe	3,4-二氟	H	H
I-56	OMe	H	3,5-二氟	H	H
I-57	OMe	H	3,5-二氟	-COCH ₂ Cl	H
I-58	OMe	H	2,4-二氟	H	H
I-59	OMe	H	2,4-二氟	-COCH ₂ Cl	H
I-60	OMe	H	2,4-二氟-3-氟	H	H
I-61	OMe	3-OMe	2,4-二氟-3-氟	H	H
I-62	OMe	H	2-氟-4-溴	H	H
I-63	OMe	3-OMe	2-氟-4-溴	H	H
I-64	OMe	H	2-甲基-5-氯	H	H
I-65	OMe	H	2-甲基-5-氯	-COCH ₂ Cl	H
I-66	OMe	H	2-甲基-3-氯	H	H
I-67	OMe	H	2,4-二甲基	H	H
I-68	OMe	H	2,4-二甲基	-COCH ₂ Cl	H
I-69	OMe	H	3,4-二甲基	H	H
I-70	OMe	H	2,6-二乙基	H	H
I-71	OMe	H	3,4-二甲基	-COCH ₂ Cl	H

I-72	OMe	H	2,6-二乙基	-COCH ₂ Cl	H
I-73	OMe	H	2-氯-5-三氟甲基	H	H
I-74	OMe	H	2-氯-5-三氟甲基	-COCH ₂ Cl	H
I-75	OMe	H	4-NO ₂	H	H
I-76	OMe	H	4-CO ₂ Me	H	H
I-77	OMe	H	4-CO ₂ Et	H	H
I-78	OMe	H	4-CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H
I-79	OMe	H	4-CO ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H
I-80	OMe	H	4-CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H
I-81	OMe	H	4-CO ₂ C(CH ₃) ₃	H	H
I-82	OMe	H	4-CO ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H
I-83	OMe	H	4-CO ₂ CH ₂ CF ₃	H	H
I-84	OMe	H	4-CO ₂ CH ₂ CF ₂ CF ₂ H	H	H
I-85	OMe	H	4-CO ₂ CH(CF ₃) ₂	H	H
I-86	OMe	H	4-CO ₂ CH ₂ C≡CH	H	H
I-87	OMe	H	4-CO ₂ CH ₂ CH=CH ₂	H	H
I-88	OMe	5-n-C ₉ H ₁₉	4-CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H
I-89	OMe	3-OMe	4-CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H
I-90	OMe	H	2-CO ₂ Me	H	H
I-91	OMe	H	2-CO ₂ Et	H	H
I-92	OMe	H	2-CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H
I-93	OMe	H	3-CO ₂ Me	H	H
I-94	OMe	H	3-CO ₂ Et	H	H
I-95	OMe	H	3-CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H
I-96	OMe	H	3-CO ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H
I-97	OMe	H	4-CONEt ₂	H	H
I-98	OMe	H	4-CONHCH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H
I-99	OMe	H	4-CONHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H
I-100	OMe	H	4-CO ₂ H	H	H
I-101	OMe	H	4-NHCOCH(CH ₃) ₂	H	H
I-102	OMe	H	4-NHCOPh	H	H
I-103	OMe	H	4-NHCOCF ₃	H	H

I-104	OMe	H	4-NHCOCH ₃	H	H
I-105	OMe	3-OMe	4-NHCOCH(CH ₃) ₂	H	H
I-106	OMe	3-OMe	4-NHCOCH ₃	H	H
I-107	OMe	H	4-NHCOCH(CH ₃) ₂	Ac	H
I-108	OMe	H	4-NHCO- 	H	H
I-109	OMe	H	4-NHCO- 	H	H
I-110	OMe	H		H	H
I-111	OMe	H		H	H
I-112	OMe	H		-COCH ₂ Cl	H
I-113	OMe	H		H	H
I-114	OMe	H		-COCH ₂ Cl	H
I-115	OMe	H		H	N
I-116	OMe	6-Cl		H	N

I-117	OMe	H	3-甲基 	H	N
I-118	OMe	H	4-甲基 	H	N
I-119	OMe	H	5-甲基 	H	N
I-120	OMe	H	5-甲基 	-COCHCl ₂	N
I-121	OMe	H	5-甲基 	-COCH ₂ CH ₃	N
I-122	OMe	H	4-氯 	H	N
I-123	OMe	H	6-(4,6-二甲氧基-2-嘧啶) 氧基 	H	N

本发明所涉及的化合物 2-嘧啶氧基-N-芳基半胺衍生物可以用如下的反应步骤合成：



上述反应式中的 R¹、R² 和 R³ 以及 D、E 所代表的取代基如前所述，X 为氢或氮原子。

中间体 (II) 的合成通过水杨醛与芳胺反应制备，摩尔比为 1:1 至 1:2。溶剂可以为苯、甲苯或二甲苯等烃类溶剂；二氯甲烷、二氯乙烷或氯仿等卤代烃溶剂；四氢呋喃或二氧六环等醚类溶剂；丙酮或甲基异丁基酮等酮类溶剂；甲醇、乙醇或异丙醇等醇类溶剂；也可以用二甲基甲酰胺、二甲亚砜、乙腈以及上述溶剂的混合物，该反应的最佳溶剂为醇类。反应温度为室温至溶剂沸点，反应时间为 0.5 到 12 小时。反应可以在无催化剂的情况下进行，加入催化剂有时可以加快反应速度和提高反应收率，反应中所用的催化剂可以是对甲基苯磺酸、甲磺酸、硫酸、盐酸或醋酸等，催化剂与芳胺的摩尔比推荐为 0.01—0.1。

中间体 (III) 的合成可以通过还原化合物 (II) 制得，还原剂可以为硼氢化钠或硼氢化钾，反应物 (II) 与还原剂的摩尔比为 1:0.5—2，反应温度为室温至摄氏 40 度，

反应时间为 0.5 至 10 小时，溶剂可以为苯、甲苯或二甲苯等烃类溶剂；四氢呋喃或二氧六环等醚类溶剂；甲醇、乙醇或异丙醇等醇类溶剂；也可以用二甲基甲酰胺、二甲亚砜、乙腈以及上述溶剂的混合物，该反应的最佳溶剂为醇类。另外，该中间体 (III) 也可以在催化剂的作用下用氢气还原化合物 (II) 制得，催化剂可以是雷式镍 (Raney Ni)、钯碳或铂黑等，反应物 (II) 与催化剂的摩尔比为 1:0.01—0.5，反应温度为室温至摄氏 40 度，反应时间为 0.5 至 10 小时，溶剂可以为苯、甲苯或二甲苯等烃类溶剂；四氢呋喃或二氧六环等醚类溶剂；甲醇、乙醇或异丙醇等醇类溶剂；也可以用二甲基甲酰胺、二甲亚砜、乙腈以及上述溶剂的混合物，该反应的最佳溶剂为醇类。

最后，将中间体 (III) 与 2-甲砜基-4-D,6-E-取代嘧啶在碱的存在下反应制得目标产物 (I, R³=H)，在该步反应中，所用碱可以是一价或二价金属的氢化物、烷氧金属化合物或其碳酸盐，如氢化钠、氢化钾、氢化钙；甲醇钠或乙醇钠、甲醇钾或乙醇钾；碳酸钠、碳酸钾或碳酸钙等，也可以是三乙胺、吡啶等有机碱。反应溶剂可以为苯、甲苯或二甲苯等烃类溶剂；二氯甲烷、二氯乙烷或氯仿等卤代烃溶剂；四氢呋喃或二氧六环等醚类溶剂；丙酮或甲基异丁基酮等酮类溶剂；甲醇、乙醇或异丙醇等醇类溶剂；也可以用二甲基甲酰胺、二甲亚砜、乙腈以及上述溶剂的混合物，该反应的最佳溶剂为醚类。反应温度为室温至溶剂沸点，反应时间为 0.5 到 20 小时。中间体 (III) 与 2-甲砜基-4-D,6-E-取代嘧啶和碱的摩尔比为 1: (1.0—1.2) : (1—5)。最终产物经硅胶柱层析或重结晶纯化。

目标产物 2—嘧啶氧基—N—芳基苄胺 (I, R³=H) 可以进一步与相应的酸酐或酰氯反应得到相应的 2—嘧啶氧基—N—芳基苄胺的酰化产物 (I, R³≠H)。

如前所述，反应所得如结构式 (I) 所示 (R=H) 的化合物 (3)，即是本发明的具有除草功能的活性物之一，而若将其与酸酐或酰氯 R³Cl 进一步在溶剂中并在碱存在的条件下反应，还可得到同样具有除草活性的如结构式 (I) 所示的 R≠H 的酰化物。

反应式中 R³ 为 C₁—C₄ 烷氧乙酰基或卤代乙酰基，D 和 E、R¹—R³ 均如前所述，R³=C₁—C₄ 烷氧乙酰基或卤代乙酰基。

在溶剂中并在碱存在的条件下和室温到回流温度下，如结构式 (I) 所示 (R=H) 的化合物 (3) 与酸酐或 R³Cl 和碱的摩尔比为 1:1.0—4:0—2，反应 2—8 小时得到同样具有除草活性的如结构式 (I) 所示的 R≠H 的化合物。反应所用溶剂和碱与前述如结构式 (I) 所示 (R=H) 的化合物 (3) 合成的第三步条件相同。上述 2—嘧啶氧基—N—

芳基苄胺 (I, $R^3=H$) 结构式 (I) 所示 ($R=H$) 的化合物 (3)、酸酐或酰氯 R^3Cl 及碱的摩尔比为 1:1.0-4:0—2 时, 在溶剂中和室温到回流温度下反应 2-8 小时, 制得如结构式 (I) 所示 ($R \neq H$) 的化合物, 2—嘧啶氧基—N—芳基苄胺的酰化产物 (I, $R^3 \neq H$)。

为了更加有效的实际使用, 可以以本发明的化合物作为农药化学除草剂的活性组份, 采用农药工业制剂加工的一般方法, 加入水、有机溶剂、表面活性剂、载体等各种助剂, 配制成各种水剂、油剂、乳剂、粉剂、粒剂或胶囊剂等, 用于油菜、棉花、水稻、大豆等农作物的杂草防治。

本发明的化合物及其制剂, 具有以下一些特点和优点:

- 1、具有超高效的除草活性, 在低剂量下表现出较好的芽后除草效果。
- 2、杀草谱广, 不仅能有效防除农田中禾本科杂草, 而且能防除阔叶杂草和莎草, 对大龄禾本科杂草 (3—7 叶) 也具有十分有效的除草活性。
- 3、对作物具有较高的安全性, 如油菜、棉花、水稻、大豆等。
- 4、在土壤中残留期短, 对轮作后茬作物生长无不良影响。
- 5、对哺乳动物或鱼无显著毒性, 具有较高的环境安全性, 属低毒环境友好型农药。

本发明所提供的结构式为 (I) 的化合物及其制剂能有效地防治大多数农田杂草, 低剂量下有效防治禾本科杂草、高剂量下有效防治阔叶杂草和莎草, 具体防治对象包括稗草 (Echinochloa crusgalli)、马唐 (Digitaria sanguinalis)、牛筋草 (Eleusine indica)、狗尾草 (Setaria viridis)、早熟禾 (Poa annua)、野燕麦 (Avena fatua)、看麦娘 (Alopecurus aequalis)、日本看麦娘 (Alopecurus japonicus)、反枝苋 (Amaranthus retroflexus)、刺苋 (Amaranthus spinosus)、藜 (Chenopodium album)、芥菜 (Brassica juncea)、马齿苋 (Portulaca oleracea)、铁苋菜 (Acalypha australis)、异型莎草 (Cyperus difformis)、千金子 (Leptochloa chinensis)、香附子 (Cyperus rotundus)、日照飘浮草 (Fimbristylis miliacea)、繁缕 (Stellaria media)、雀舌草 (Stellaria alsine)、一年蓬 (Erigeron annuus)、矮慈姑 (Sagittaria sagittifolia)、田旋花 (Convolvulus arvensis) 等。

本发明的 2—嘧啶氧基—N—芳基苄胺衍生物, 不仅合成方法简便, 而且产品均具有很好的除草活性, 是配制农用除草剂的有效活性物质。

最佳实施例

下面将就部分实施例给出详细的反应条件、纯化方法、物理常数和结构确认所需的

分析数据, 需要指出的是本发明并不仅仅局限在下述实施例的范围内。

实施例 1: 表 1 中化合物编号 I-78 的合成

将 17.9 克 (0.1mol) 对氨基苯甲酸正丙酯溶于 200mL 无水甲醇中, 滴加 14.6 克 (0.12mol) 水杨醛, 在室温下搅拌反应 50 分钟后, 过滤, 固体用无水甲醇洗涤, 得 24.8 克黄色固体 2-羟基-N-(4-正丙酰基苯基) 苯亚胺, 将该中间体溶于 400mL 无水甲醇中, 在室温下分批加入 3.8 克 (0.10mol) 硼氢化钠, 室温下搅拌反应 60 分钟, 浓缩除去甲醇, 然后在残留物中加入氯仿 350mL, 水 250mL, 充分搅拌均匀, 静置, 分出有机层, 有机层用饱和食盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 浓缩得 22.7 克白色固体 2-羟基-N-(4-正丙酰基苯基) 苯胺, 两步收率 80%。

取上面制得的中间体 2-羟基-N-(4-正丙酰基苯基) 苯胺 (22.7 克, 0.08mol), 2-甲砜基-4, 6-二甲氧基嘧啶 17.44 克 (0.08mol), 溶于 500mL 二氧六环中, 室温下加入 22 克 (0.16mol) 碳酸钾, 回流反应 11 小时, 抽滤, 滤饼用二氧六环洗涤 (50mLx2), 母液浓缩, 乙酸乙酯重结晶, 得 25.4 克白色固体产物 2-(4, 6-二甲氧基-2-嘧啶氧基)-N-(4-4-正丙酰基苯基) 苯胺 (I-78), 收率 75%。

m.p.: 96-97°C; m/z: 423(M⁺);

¹HNMR(CDCl₃, δ): 7.14-7.88(m, 8H), 6.51(d, 1H), 5.78(s, 1H), 4.45(s, 2H), 4.19(t, 2H), 3.80(s, 6H), 1.77(m, 2H), 1.03(t, 3H) ppm

元素分析: C₂₃H₂₅N₃O₅ 计算值 C: 65.24; H: 5.95; N: 9.92;

实测值 C: 65.52; H: 5.86; N: 9.83;

实施例 2: 表 1 中化合物编号 I-79 的合成

将 17.9 克 (0.1mol) 对氨基苯甲酸异丙酯溶于 200mL 无水甲醇中, 滴加 14.6 克 (0.12mol) 水杨醛, 在室温下搅拌反应 50 分钟后, 过滤, 固体用无水甲醇洗涤, 得 24.8 克黄色固体 2-羟基-N-(4-异丙酰基苯基) 苯亚胺, 将该中间体溶于 400mL 无水甲醇中, 在室温下分批加入 3.8 克 (0.10mol) 硼氢化钠, 室温下搅拌反应 60 分钟, 浓缩除去甲醇, 然后在残留物中加入氯仿 350mL, 水 250mL, 充分搅拌均匀, 静置, 分出有机层, 有机层用饱和食盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 浓缩得 23.3 克白色固体 2-羟基-N-(4-异丙酰基苯基) 苯胺, 两步收率 82%。

取上面制得的中间体 2-羟基-N-(4-异丙酰基苯基) 苯胺 (23.3 克,

0.082mol), 2—甲酮基—4, 6—二甲氧基嘧啶 18.0 克 (0.083mol), 溶于 500mL 二氯六环中, 室温下加入 23 克 (0.167mol) 碳酸钾, 回流反应 12 小时, 抽滤, 滤饼用二氯六环洗涤 (50mLx2), 母液浓缩, 乙酸乙酯重结晶, 得 27 克白色固体产物 2—(4, 6—二甲氧基—2—嘧啶氧基) —N—(4—4—异丙氨酰基苯基) 苯胺 (I—79), 收率 78 %。

m.p.: 83-84°C; m/z: 423(M⁺);

¹HNMR(CDCl₃, δ): 7.11-7.86(m, 6H), 6.52(m, 2H), 5.77(m, 1H), 5.22(m, 1H), 4.43 (m, 2H), 3.80(s, 6H), 3.70-3.90(m, 1H), 1.35(m, 6H)ppm.

元素分析: C₂₃H₂₅N₃O₅, 计算值 C: 65.24; H: 5.95; N: 9.92;

实测值 C: 65.24; H: 5.95; N: 9.85;

以下化合物实验步骤与实例 1 或实例 2 相同, 分析数据如下表所列:

化合物 编号	熔点 m.p.	m/z	¹ HNMR(δ, ppm)	元素分析 计算值	元素分析 实测值
I—1	81.0± 0.5°C	337	3.81(s, 6H), 4.35(s, 2H), 5.78(d, 1H), 6.56(q, 2H), 6.59-6.72(t, 1H), 7.10 - 7.28(m, 4H), 7.28-7.46(q, 2H), 7.48 (d, 1H)	C: 67.66 H: 5.64 N: 12.46	C: 67.82 H: 5.78 N: 12.74
I—3	84.4± 0.5°C	355	3.78(s, 6H), 4.52(s, 2H), 4.96(d, 1H), 5.75(d, 1H), 7.01(m, 8H)	C: 64.23 H: 5.07 N: 11.83	C: 64.42 H: 4.98 N: 11.85
I—4	96.6± 0.5°C	367	3.77(s, 3H), 3.81(s, 6H), 4.30(s, 2H), 5.77(s, 1H), 6.59-6.83(m, 3H), 7.03 - 7.15(m, 5H)	C: 65.40 H: 5.76 N: 11.44	C: 65.50 H: 5.72 N: 11.33
I—5	93.5± 0.5°C	371	3.77(s, 6H), 4.31(s, 2H), 5.79(d, 1H), 6.59(d, 2H), 6.72(t, 1H), 7.10 -7.27(m, 5H)	C: 61.38 H: 4.88 N: 11.30	C: 61.38 H: 4.92 N: 11.23
I—6	104.0± 0.3°C	355	3.71(6H), 4.37(2H), 5.76(1H), 6.60 - 7.46(8H)		
I—11	94.1± 0.3°C	371	3.78(6H), 4.36(1H), 4.40(2H), 5.76 (1H), 6.60-7.34(8H)		
I—13	108.2± 0.3°C	371	3.80(6H), 4.19(1H), 4.30(2H), 5.77 (1H), 6.38-7.40(8H)		
I—16	114.1± 0.3°C	371	3.79(6H), 4.29(2H), 5.71(1H), 6.25 - 7.38(8H)		

I-19	176.2± 0.5°C	446	2.84(s, 3H), 3.76(s, 6H), 4.43(d, 2H), 5.24(s, 1H), 5.81(s, 1H), 6.48-6.54(t, 1H), 6.62(d, 1H), 7.01-7.10(m, 3H), 7.19(t, 1H)	C: 53.83 H: 4.52 N: 9.42 Br: 17.90	C: 54.32 H: 4.18 N: 9.43 Br: 17.80
I-20	—	417	3.81(s, 6H), 4.33(s, 2H), 5.78(s, 1H), 6.45(d, 1H), 7.11-7.48(m, 8H)		
I-26	110.6± 0.3°C	463	3.79(6H), 4.40(2H), 4.50(1H), 5.77 (1H), 6.38-7.63(8H)		
I-28	113.0± 0.3°C	463	3.79(6H), 4.18(1H), 4.28(2H), 5.77 (1H), 6.44-7.41(8H)		
I-31	—	463	3.80(s, 6H), 4.32(s, 2H), 5.78(s, 1H), 6.37(d, 1H), 7.13-7.50(m, 8H)		
I-36	95.3± 0.3°C	351	2.07(3H), 3.79(6H), 4.05(1H), 4.38 (2H), 5.76(1H), 5.53-7.45(8H)		
I-38	75.6± 0.3°C	351	2.20(3H), 3.80(6H), 4.29(2H), 5.76 (1H), 6.25-7.46(8H)		
I-40	97.7± 0.3°C	405	3.79(6H), 4.41(2H), 4.78(1H), 5.77 (1H), 6.63-7.42(8H)		
I-42	116.9± 0.3°C	405	3.78(6H), 4.37(2H), 4.42(1H), 5.77 (1H), 6.50-7.41(8H)		
I-44	—	366	3.77(s, 3H), 4.30(s, 2H), 4.83(s, 6H), 5.78(s, 1H), 6.53(d, 1H), 6.72(d, 2H), 7.06-7.48 (m, 6H)		
I-47	131.6± 0.3°C	373	3.85(s, 6H), 4.32(m, 2H), 5.82(s, 1H), 6.13-6.39(m, 2H), 6.90(m, 1H), 7.2 - 7.51(m, 4H)	C: 61.12 H: 4.59 N: 11.25	C: 61.13 H: 4.61 N: 11.25
I-48	115.3± 0.3°C	405	3.85(6H), 4.50(2H), 5.85(1H), 6.40 - 7.70(7H)		
I-50	116.7± 0.3°C	405	3.78(6H), 4.41(2H), 4.85(1H), 5.77 (1H), 6.25-7.38(7H)		
I-52	162.4± 0.3°C	405	3.79(6H), 4.20(1H), 4.28(2H), 5.77 (1H), 6.33-7.37(7H)		
I-55	128.5± 0.5°C	435	1.96(s, 1H), 2.82(s, 3H), 3.76(s, 6H), 4.32(s, 2H), 5.81(d, 1H), 6.55 (q, 1H), 6.70(d, 1H), 7.04(t, 2H), 7.14-7.18 (m, 2H)	C: 55.06 H: 4.39 N: 9.36 Cl: 16.25	C: 55.03 H: 4.41 N: 9.42 Cl: 16.19
I-56	146.6± 0.3°C	405	3.80(6H), 4.29(2H), 5.78(1H), 6.35- 7.37(7H)		

I-58	77.6± 0.3°C	405	3.78(6H), 4.38(2H), 4.69(1H), 5.76 (1H), 6.49-7.39(7H)		
I-60	101.2± 0.5°C	423	3.78(s, 6H), 4.48 (d, 2H), 5.81(s, 1H), 5.84(s, 1H), 6.45-6.49(q, 1H), 7.12- 7.27(m, 3H), 7.36(t, 1H), 7.44 (d, 1H)	C: 53.79 H: 3.80 N: 9.90 Cl: 16.71	C: 53.91 H: 3.94 N: 9.98 Cl: 16.54
I-61	128.6± 0.5°C	453	2.84(s, 3H), 3.76(s, 6H), 4.47(d, 2H), 5.73(s, 1H), 5.81(s, 1H), 6.49(q, 1H), 6.99-7.22(m, 4H)	C: 52.88 H: 3.99 N: 9.25 Cl: 15.61	C: 52.93 H: 4.07 N: 9.37 Cl: 15.65
I-62	63.5± 0.5°C	434	3.78(s, 6H), 4.40(d, 2H), 5.51(s, 1H), 5.84(s, 1H), 6.54-6.60(t, 1H), 7.01- 7.05(d, 1H), 7.13-7.25(m, 3H), 7.32- 7.38(t, 1H), 7.46-7.48(d, 1H)	C: 52.55 H: 3.95 N: 9.68 Br: 18.12	C: 52.65 H: 4.02 N: 9.74 Br: 18.12
I-63	146.9± 0.5°C	464	2.83(s, 3H), 3.76(s, 6H), 4.38-4.40 (d, 2H), 5.46(s, 1H), 5.81(s, 1H), 6.55- 6.61(t, 1H), 7.01-7.05(m, 3H), 7.11- 7.21(m, 2H)	C: 51.74 H: 4.13 N: 9.05 Br: 17.12	C: 51.65 H: 3.75 N: 9.17 Br: 16.97
I-64	116.5± 0.3°C	385	3.00(3H), 3.85(6H), 4.40(2H), 5.80 (1H), 6.50-7.60(7H)		
I-66	125.0± 0.3°C	385	2.13(3H), 3.80(6H), 4.10(1H), 4.37 (2H), 5.77(1H), 6.44-7.42(7H)		
I-67	163.7± 0.3°C	365	2.06(3H), 2.20(3H), 3.80(6H), 4.35 (2H), 5.76(1H), 6.44-7.45(7H)		
I-69	91.4± 0.3°C	365	2.11(3H), 2.13(3H), 3.79(6H), 4.29 (2H), 5.76(1H), 6.30-7.46(7H)		
I-73	101.8± 0.3°C	439	3.76(6H), 4.44(2H), 4.82(1H), 5.75 (1H), 6.79-7.42(7H)		
I-75	173.2± 0.3 °C	382	3.79(s, 6H), 4.42(m, 2H), 5.78(m, 1H), 6.47(m, 2H), 7.39-7.16(m, 4H), 8.01 (d, 2H)	C: 59.68 H: 4.74 N: 14.65	C: 59.82 H: 4.76 N: 14.89
I-76	122.6± 0.5°C	395	3.82(s, 9H), 4.40(m, 2H), 5.76(m, 1H), 6.50(m, 2H), 7.10-7.85 (m, 6H)	C: 63.79 H: 5.35 N: 10.63	C: 63.80 H: 5.36 N: 10.48
I-77	106.2± 0.5°C	409	1.30(m, 3H), 3.28(m, 1H), 3.82(s, 6H), 4.26(m, 2H), 4.40(m, 2H), 5.85 (m, 1H), 6.65(m, 2H), 7.12-7.78(m, 6H)	C: 64.54 H: 5.66 N: 10.26	C: 64.64 H: 5.72 N: 10.26

I-80	121.1± 0.3°C	437	0.95(m, 3H), 1.45(m, 2H), 1.73(m, 2H), 3.84(s, 6H), 4.25(m, 2H), 4.45 (m, 2H), 4.60(m, 1H), 5.78(m, 1H), 6.50(m, 2H), 7.11-7.90(m, 6H)	C: 65.89 H: 6.22 N: 9.60	C: 66.20 H: 6.16 N: 9.48
I-81	158.5± 0.5°C	437	1.56(s, 9H), 3.80(s, 6H), 4.38(m, 2H), 5.78(m, 1H), 6.50(m, 2H), 7.10-7.80 (m, 6H)	C: 65.89 H: 6.18 N: 9.61	C: 65.95 H: 6.21 N: 9.60
I-82	101.1± 0.3°C	437	1.0(s, 6H), 2.05(m, 1H), 3.82(s, 6H), 4.02(m, 2H), 4.42(m, 2H), 4.66(m, 1H), 5.80(m, 1H), 6.53(m, 2H), 7.11 - 7.89(m, 6H)	C: 65.89 H: 6.22 N: 9.60	C: 65.71 H: 6.27 N: 9.36
I-83	132.9± 0.3°C	463	3.83(s, 6H), 4.40(m, 2H), 4.58(m, 2H), 4.65(m, 1H), 5.77(m, 1H), 6.52(m, 2H), 7.12-7.89(m, 6H)	C: 57.02 H: 4.35 N: 9.07	C: 56.99 H: 4.45 N: 8.99
I-84	137.8± 0.5°C	495	3.28(m, 1H), 3.84(s, 6H), 4.45(m, 2H), 4.75(m, 2H), 5.85(m, 1H), 6.67 (m, 2H), 7.12-7.82(m, 6H)	C: 55.76 H: 4.27 N: 8.48	C: 55.86 H: 4.37 N: 8.52
I-85	127.4± 0.5°C	531	3.26(m, 1H), 3.82(s, 6H), 4.46(m, 2H), 5.85(m, 1H), 6.46(m, 1H), 6.68-6.78 (m, 2H), 7.17-7.88(m, 6H)	C: 51.98 H: 3.60 N: 7.91	C: 52.04 H: 3.75 N: 7.92
I-86	112.3± 0.3°C	419	2.48(m, 1H), 3.84(s, 6H), 4.40(m, 2H), 4.85(m, 2H), 5.77(m, 1H), 6.50 (m, 2H), 7.12-7.83(m, 6H)		
I-87	96.5± 0.3°C	421	3.80(s, 6H), 4.39(m, 2H), 4.76(m, 2H), 5.40-5.22(m, 2H), 5.78(d, 1H), 6.01(d, 1H), 6.51(q, 2H), 7.84-7.14(m, 6H)		
I-88	oil	548	3.70(s, 6H), 4.17(s, 2H), 4.53(s, 2H), 5.75(d, 1H), 6.44(d, 2H), 7.34-7.02(m, 3H), 7.80-7.76(m, 2H)	C: 69.92 H: 7.88 N: 7.644	C: 68.29 H: 7.86 N: 6.17
I-89	—	453	6.92-7.48(m, 7H), 6.34(m, 1H), 5.80 (m, 1H), 4.50(m, 2H), 4.28(m, 2H), 3.82(s, 9H), 1.75(m, 2H), 1.03(m, 3H)		
I-90	67.1± 0.3°C	395	3.95(s, 9H), 4.52(s, 2H), 5.78(s, 1H), 6.65(m, 2H), 7.10-7.95(m, 6H)		
I-91	74.5± 0.3°C	409	1.42(s, 3H), 3.80(s, 6H), 4.50(m, 2H), 5.75(m, 1H), 6.58(m, 2H), 7.18-7.95 (m, 6H)		
I-92	58.6±	423	1.05(m, 3H), 1.75(m, 3H), 3.78(s, 6H),		

	0.3°C		4.15(m, 2H), 4.45(m, 2H), 5.75(m, 1H), 6.55(m, 2H), 7.15-7.90(m, 6H), 8.15(m, 1H)		
I-93	136.3±0.3°C	395	3.79(s, 6H), 3.87(m, 3H), 4.40(m, 2H), 5.75(m, 1H), 6.70(m, 1H), 7.11-7.50(m, 7H)		
I-94	134.7±0.3°C	409	1.46(s, 3H), 3.90(s, 6H), 4.40(m, 4H), 5.80(m, 1H), 6.67(m, 1H), 7.12-7.52(m, 7H)		
I-95	107.1±0.3°C	423	1.03(m, 3H), 1.76(m, 2H), 3.80(s, 6H), 4.25(m, 2H), 4.40(m, 2H), 5.75(m, 1H), 6.75(m, 1H), 7.10-7.55(m, 7H)		
I-96	78.3±0.3°C	423	1.30(s, 6H), 3.80(s, 6H), 4.36(m, 2H), 5.20(m, 1H), 5.77(m, 1H), 6.70(m, 1H), 7.08-7.50(m, 7H)	C: 65.24 H: 5.95 N: 9.92	C: 64.85 H: 5.95 N: 9.87
I-97	112.6±0.3°C	436	1.20(s, 6H), 3.45(m, 4H), 3.80(s, 6H), 4.35(m, 2H), 5.74(m, 1H), 6.54 (m, 2H), 7.15-7.49(m, 6H)	C: 66.04 H: 6.47 N: 12.84	C: 65.97 H: 6.36 N: 12.65
I-98	122.0±0.3°C	422	0.98(s, 3H), 1.57(m, 2H), 3.36(m, 2H), 3.81(s, 6H), 4.38(m, 2H), 5.77 (m, 1H), 6.00(m, 1H), 6.52(m, 2H), 7.10-7.60(m, 6H)	C: 65.39 H: 6.20 N: 13.26	C: 65.50 H: 6.24 N: 13.37
I-99	130.6±0.3°C	436	0.95(m, 3H), 1.40(m, 2H), 1.55(m, 2H), 3.40(m, 2H), 3.78(s, 6H), 4.38 (m, 2H), 5.77(m, 1H), 5.98(m, 1H), 6.52(m, 2H,), 7.10-7.60(m, 6H)	C: 66.04 H: 6.47 N: 12.84	C: 66.15 H: 6.38 N: 12.82
I-100	168.1±0.3°C	381	1.10(m, 1H), 3.78(s, 6H), 4.27(m, 2H), 5.96(m, 1H), 6.54(m, 2H), 7.12-7.72 (m, 6H)	C: 63.00 H: 5.02 N: 11.02	C: 62.23 H: 5.44 N: 10.22
I-101	134.4±0.3°C	422	1.24(d, 6H), 1.76(m, 1H), 2.45(m, 1H), 3.80(s, 6H), 4.35(m, 1H), 5.75 (m, 1H), 6.45-6.57(m, 2H), 6.96-7.49(m, 8H)	C: 65.39 H: 6.20 N: 13.26	C: 65.39 H: 6.06 N: 13.40
I-102	153.1±0.3°C	456	1.69(m, 1H), 3.82(s, 6H), 4.4(m, 1H), 5.75(m, 1H), 6.55(m, 2H), 7.1-7.9(m, 13H)	C: 68.41 H: 5.30 N: 12.27	C: 67.70 H: 5.34 N: 12.12

I-103	159.3± 0.3°C	448	1.6(m, 1H), 3.84(s, 6H), 4.36(m, 1H), 5.78(m, 1H), 6.56(m, 2H), 7.10-7.78(m, 8H)	C: 56.25 H: 4.27 N: 12.49	C: 56.37 H: 4.27 N: 12.54
I-104	162.4± 0.3°C	394	1.70(m, 1H), 2.12(s, 3H), 3.80(s, 6H), 4.25(s, 1H), 5.80(m, 1H), 6.5 (m, 2H), 7.10-7.5(m, 8H)	C: 63.95 H: 5.62 N: 14.20	C: 64.49 H: 5.78 N: 13.80
I-105	171.9± 0.5°C	452	0.87(d, 6H), 2.22-2.32(m, 1H), 2.59 (s, 3H), 3.53(s, 6H), 4.02-4.03(d, 2H), 4.97(S, 1H), 5.57(s, 1H), 6.27(d, 2H), 6.75-6.82(m, 2H), 6.88-6.93(t, 1H), 7.08- 7.11(d, 2H), 8.40 (s, 1H)	C: 63.70 H: 6.24 N: 12.38	C: 63.79 H: 6.55 N: 12.41
I-106	170.2± 0.5°C	424	1.72(s, 1H), 2.59(s, 3H), 3.52(s, 6H), 4.01-4.03(d, 2H), 4.97(s, 1H), 5.56(s, 1H), 6.27(d, 2H), 6.74 -6.82(m, 2H), 6.88-6.93(t, 1H), 7.05(d, 2H), 8.50(s, 1H)	C: 62.25 H: 5.70 N: 13.20	C: 61.86 H: 5.71 N: 13.10
I-108	147.5± 0.3°C	464	1.76(m, 1H), 3.84(s, 6H), 4.16(m, 1H), 4.35(m, 2H), 5.76(m, 1H), 6.52 (m, 2H), 7.0-7.78(m, 8H)	C: 62.32 H: 4.79 N: 12.11	C: 62.21 H: 4.73 N: 12.13
I-109	150.4± 0.3°C	524	1.65(m, 1H), 3.82(s, 6H), 4.30(m, 1H), 5.8(m, 1H), 6.55(m, 2H), 7.1 -8.15(m, 12H)	C: 61.83 H: 4.42 N: 10.68	C: 61.85 H: 4.46 N: 10.67
I-110	—	465	3.79(s, 6H), 4.53(s, 2H), 5.61(s, 1H), 6.48 (d, 1H), 7.13-8.19 (m, 10H)		
I-111	124.1± 0.3°C	387	3.70(6H), 4.35(1H), 4.50(2H), 5.60 (1H), 6.40-7.90(11H)		
I-113	126.2± 0.3°C	387	3.70(6H), 4.35(1H), 4.50(2H), 5.60 (1H), 6.40-7.90(11H)		
I-115	94.0± 0.3°C	338	3.81(6H), 4.50(2H), 5.28(1H), 6.30 - 7.50(7H), 8.25(1H)		
I-117	101.4± 0.3°C	352	2.50(3H), 3.85(6H), 4.50(2H), 5.20 (1H), 5.85(1H), 6.10-7.70(7H)		
I-118	79.8± 0.3°C	352	2.10(3H), 3.85(6H), 4.50(2H), 5.00 (1H), 5.75(1H), 6.20-7.90(7H)		
I-119	90.4± 0.3°C	352	2.14(s, 3H), 3.81(s, 6H), 4.50(d, H), 5.00(s, 1H), 5.78(s, 1H), 6.12(s, H), 6.39(d, H), 7.10-7.93 (m, 5H)		

I-122	103.9±0.3°C	372	3.80(6H), 4.50(2H), 5.10(1H), 5.80(1H), 6.20-7.50(6H), 8.05(1H)		
I-123	115.5±0.3°C	352	1.95(3H), 3.75(6H), 4.60(1H), 4.72(2H), 5.75(1H), 6.35-7.70(6H), 8.10(1H)		

实施例 3：表 1 中化合物编号 I-107 的合成

将 1.38g (10mmol) 对硝基苯胺溶于 10mL 冰醋酸中，在室温下缓慢地滴加 1.88ml (20mmol) 乙酸酐，加热回流 30 分钟，冷却至室温，加入到冰水中，过滤，冰水洗至中性，干燥得 1.688 克产品，收率 93.8%。

将 1.688g (9.38mmol) 对乙酰氨基硝基苯，溶于 10mL 无水甲醇中，加入适量 0.1266g Raney-Ni 和 0.83g(14.1mmol, 85%) 水合肼，室温下反应 6 小时，抽滤，得滤液，将滤液浓缩得到产物为对乙酰氨基苯胺，收率达理论量。

将 1.405 克 (9.37mmol) 对乙酰氨基苯胺溶于 15mL 无水乙醇中，加入 1.709 克 (11.44mmol) 邻香兰素，在室温下搅拌反应完全，TLC 控制反应终点，过滤，固体用无水乙醇洗涤，得 2.177 克黄色固体产物，收率 81.8%。

取上述制得的化合物 2.177 克 (7.665mmol)，溶于 20mL 无水乙醇中，在室温下分批加入 0.445 克 (11.5mmol, 96%) 硼氢化钠，室温下搅拌反应 30 分钟，将反应物倒入冰水中，过滤，干燥，得 2.190 克产品，收率达理论量。

取上面制得的化合物 2.190 克 (7.66mmol)，2-甲砜基-4, 6-二甲氧基嘧啶 1.670 克 (7.66mmol)，溶于 30mL 二氧六环中，室温下加入 2.114 克 (15.32mmol) 碳酸钾，回流反应 11 小时，抽滤，滤饼用 20mL 二氧六环洗涤，母液浓缩，残留产物加入 10mL 乙醇搅拌，抽滤得 2.83 克白色固体产物 2-(4, 6-二甲氧基-2-嘧啶氧基)-3-甲砜基-N-(4-乙酰氨基苯基) 苄胺，收率 87.0%，在乙酸乙酯中重结晶得纯品。

将 0.604 克 (1.533mmol) 2-(4, 6-二甲氧基-2-嘧啶氧基)-N-(4-乙酰氨基苯基) 苄胺和 0.423 克 (3.066mmol) 的碳酸钾溶解在 10mL 无水的四氢呋喃中，在 20°C 以下，滴加 0.13ml (1.84mmol) 乙酰氯，在室温下搅拌至反应完全，控制终点。将混合物过滤，减压除去溶剂，得 0.654 克 2-(4, 6-二甲氧基-2-嘧啶氧基)-N-乙酰氨基-N-(4-乙酰氨基苯基) 苄胺，收率 97.8%，柱层析 (乙酸乙酯/正己烷) 分离纯化。

以下化合物实验步骤与实例 3 相同, 数据如下表所列:

化合物编号	熔点 m.p.	M/z	¹ HNMR	元素分析 计算值	元素分析 实际值
I-18	145.5±0.3°C	443	3.30(3H), 3.73(2H), 3.76(6H), 4.96(2H), 5.73(1H), 6.92-7.46 (8H)		
I-21	139.1±0.3°C	521	2.01(m, 2H), 2.20(t, 2H), 3.52(t, 2H), 3.79(s, 6H), 4.99(s, 2H), 5.76(s, 1H), 6.82(m, 8H)		
I-22	122.3±0.3°C	520	3.76(s, 6H), 5.20(s, 2H), 5.75(s, 1H), 6.74-7.61 (m, 13H)		
I-23	137.2±0.3°C	527	3.85(s, 6H), 5.03(s, 2H), 5.79(s, 1H), 5.81(s, 1H), 6.92-7.48(m, 8H)		
I-24	109.0±0.3°C	473	1.03 (t, 3H), 2.09(q, 2H), 3.81(s, 6H), 4.99(s, 2H), 5.76(s, 1H), 6.82-7.51 (m, 8H)		
I-25	—	492	3.79(s, 6H), 3.81(s, 2H), 4.99(s, 2H), 5.76(s, 1H), 6.90-7.48(m, 8H)		
I-35	137.0±0.3°C	535	3.33(3H), 3.74(2H), 3.77(6H), 4.97(2H), 5.76(1H), 6.73-7.52 (8H)		
I-45	137.0±0.3°C	477	3.79(s, 9H), 4.99(s, 2H), 5.70(s, 1H), 5.82(s, 1H), 6.58-7.44 (m, 8H)		
I-46	107.0±0.3°C	471	2.05(m, 2H), 2.22(t, 2H), 3.50(t, 2H), 3.79(s, 9H), 4.99(s, 2H), 5.72 (s, 1H), 6.56-7.44 (m, 8H)		
I-49	121.5±0.3°C	481	2.03(3H), 3.68(2H), 3.77(6H), 4.70(1H), 5.27(1H), 5.71(1H), 6.88-7.54(7H)		
I-57	101.6±0.3°C	481	3.76(6H), 3.81(2H), 5.00(2H), 5.75(1H), 6.98-7.40(7H)		

I-59	132.2±0.3°C	481	3.69(1H), 3.76(6H), 3.79(1H), 4.46(1H), 5.47(1H), 5.74(1H) 6.94-7.48(7H)		
I-65	116.5±0.3°C	461	3.73(1H), 3.79(6H), 3.80(1H), 4.58(1H), 5.40(1H), 5.73(1H), 7.06-7.48(7H)		
I-68	113.9±0.3°C	441	1.92(6H), 3.65(2H), 3.75(6H) 4.99(2H), 5.64(1H), 6.80-7.73 (7H)		
I-72	101.8±0.3°C	469	0.98(6H), 2.30(4H), 3.76(6H), 4.96(2H), 5.66(1H), 6.93-7.67 (7H)		
I-74	94.7±0.3°C	515	3.65(1H), 3.75(6H), 3.80(1H), 4.52(1H), 5.44(1H), 5.72(1H), 7.09-7.52(7H)		
I-107	152.4±0.5°C	436	1.79(s, 1H), 2.83(s, 3H), 3.71(s, 6H), 4.90(s, 2H), 5.74(s, 1H), 7.05-7.12(t, 3H), 7.21-7.30(m, 2H), 7.47-7.55(q, 3H), 9.20(s, 1H)	C: 63.29 H: 5.54 N: 12.84	C: 63.41 H: 5.61; N: 13.00
I-112	115.1±0.3°C	463	3.62(6H), 3.63(1H), 3.66(1H), 4.65(1H), 5.58(1H), 5.65(1H), 7.10-7.80(11H)		
I-120	Oil	471	2.32(s, 3H), 3.81(s, 6H), 5.18(s, 2H), 5.75(s, 1H), 6.59(s, 1H), 7.00-8.30 (m, 7H)		
I-121	69.7±0.3°C	408	1.11(t, 3H), 2.35(m, 5H), 3.78 (s, 6H), 5.12(s, 2H), 5.75(s, 1H), 6.88-8.26 (m, 7H)		

实施例 4 可湿性粉剂

以下给出本发明的化合物（以化合物 I-78 为例）作为活性物质组份，加工配制几种除草剂剂型的实际例子，需要指出的是本发明并不仅仅局限在下述实例的范围内。在这些配方例子中，所有的“%”均指重量百分比，“g ai/ha”均指每克活性物/公顷。

将 15% 的化合物 (I-78) (表 1)、5% 的木质素磺酸盐 (M₄)、1% 的月桂醇聚氧乙烯醚 (JFC)、40% 的硅藻土和 44% 的轻质碳酸钙均匀地混合，粉碎，即得可湿性粉剂。

实施例 5 乳油

将 10%的化合物 (I-78) (表 1)、5%的农乳 500 号 (钙盐)、5%的农乳 602 号、5%的 N-甲基-2-吡咯烷酮和 75%的二甲苯加热搅拌均匀, 即得乳油。

实施例 6 粒剂

将 5%的化合物 (I-78) (表 1)、1%的聚乙烯醇 (PVA)、4%的萘磺酸钠甲醛缩合物 (NMO) 和 90%粘土均匀地混合, 粉碎, 然后向此 100 份混合物加入 20 份水, 捏合, 用挤压成粒机, 制成 14—32 目的颗粒, 干燥, 即得颗粒剂。

实施例 7 生物活性测定方法

下面给出使用本发明的化合物进行生物活性测定的实例, 需要指出的是本发明并不仅仅局限在下述实例的范围内。

除草活性和作物安全性 (即植物毒性) 5 级目测法评价标准列于表二。

表 2、除草活性和植物毒性评价标准

分级 指数	植物毒性 (%)	除草活性评语 (抑制、畸形、白化等)	作物安全性评语 (抑制、畸形、白化等)
0	0	同对照, 耐, 淘汰	同对照, 耐, 正常
1	10-20	轻, 稍有影响, 淘汰	轻, 稍有影响, 可考虑
2	30-40	轻, 有影响, 淘汰	敏感, 有影响, 淘汰
3	50-60	敏感, 有影响, 可考虑进一步改造	较敏感, 药害重, 淘汰
4	70-80	较敏感, 可考虑	极敏感, 药害重, 淘汰
5	90-100	极敏感, 好	极敏感, 药害重, 淘汰

实施例 8 茎后茎叶处理的除草活性试验

在装有试验用土的盆钵中 (直径 9.5cm) 分别均匀地播种稗、马唐、牛筋、芥菜、反枝苋和马齿苋的种子, 覆盖 0.5cm 厚, 将盆钵置于 20~25℃的温室内培育 10 天。

植株生长二叶期时，将按照配方实例二制备的制剂用水稀释，以 750g ai/ha 的剂量对培养试材进行茎叶喷雾处理。定期观察各处理植株生长状态、受害症状。5 级目测法评价化合物的除草活性，具体试验结果见表 3。

表 3、苗后茎叶处理的除草活性评价

化合物编号	浙江院编号	剂量(g ai/ha)	稗草	马唐	牛筋草	芥菜	反枝苋	马齿苋
I-3	ZJ0679	750	4	3	5	4	5	4
I-4	ZJ0685	750	5	3	5	5	5	4
I-5	ZJ0692	750	0	0	0	0	3	0
I-20	ZJ0269	750	5	5	5	5	5	5
I-21	ZJ0353	750	4	4	4	4	5	5
I-22	ZJ0354	750	2	0	3	0	4	0
I-23	ZJ0355	750	0	0	0	0	4	3
I-31	ZJ0271	750	5	5	5	5	5	5
I-45	ZJ0360	750	3	3	4	0	4	0
I-46	ZJ0361	750	5	5	5	4	5	5
I-75	ZJ0754	750	4	4	4	5	5	5
I-76	ZJ0700	750	5	5	5	5	4	4
I-77	ZJ0701	750	5	4	5	5	5	4
I-78	ZJ0273	750	5	5	5	5	5	5
I-79	ZJ0702	750	5	5	5	5	5	4
I-80	ZJ0736	750	4	4	4	4	5	4
I-81	ZJ0741	750	4	3	4	4	5	4
I-82	ZJ0738	750	4	4	4	4	5	4
I-83	ZJ0737	750	4	4	4	4	5	3
I-85	ZJ0740	750	4	4	4	4	5	4
I-86	ZJ0755	750	5	5	5	5	5	5
I-87	ZJ0756	750	5	4	5	5	5	5
I-90	ZJ0742	750	5	4	5	5	5	4
I-91	ZJ0743	750	4	4	4	5	4	4
I-92	ZJ0747	750	4	4	5	5	5	4
I-93	ZJ0746	750	4	4	4	4	5	4
I-94	ZJ0745	750	4	4	4	4	5	4
I-95	ZJ0744	750	4	4	5	4	5	4
I-96	ZJ0748	750	4	4	5	5	5	4
I-97	ZJ0749	750	4	4	5	5	5	4
I-98	ZJ0750	750	5	4	4	5	5	5
I-99	ZJ0751	750	4	3	4	5	5	4
I-100	ZJ0752	750	4	4	4	5	5	5

I-101	ZJ0859	750	5	5	4	5	5	4
I-102	ZJ0860	750	5	5	4	4	5	4
I-103	ZJ0861	750	4	5	4	4	5	4
I-110	ZJ0270	750	4	5	5	4	5	5
I-120	ZJ0358	750	4	4	4	0	5	5
I-121	ZJ0359	750	0	0	3	0	4	0

实施例 9 苗前土壤处理的除草活性试验

在装有试验用土的盆钵中（直径 9.5cm）分别均匀地播种稗、马唐、牛筋、芥菜、反枝苋和马齿苋的种子，覆盖土 0.5cm 厚，12 小时后将按照配方实例 5 制备的制剂用水稀释，以 750g ai/ha 的剂量对培养试材进行土壤表面处理。定期观察各处理植株生长状态、受害症状。5 级目测法评价化合物的除草活性，具体试验结果见表四。

表 4：苗前土壤处理的除草活性评价

化合物编号	浙江院编号	剂量(g ai/ha)	稗草	马唐	牛筋草	芥菜	反枝苋	马齿苋
I-3	ZJ0679	750	3	3	4	5	4	4
I-4	ZJ0685	750	3	3	5	5	4	4
I-5	ZJ0692	750	0	0	0	4	4	4
I-20	ZJ0269	750	4	4	5	4	5	5
I-21	ZJ0353	750	4	4	5	0	5	5
I-22	ZJ0354	750	0	0	2	0	2	0
I-23	ZJ0355	750	0	0	0	0	0	0
I-31	ZJ0271	750	5	5	5	4	5	5
I-45	ZJ0360	750	0	0	3	0	0	0
I-46	ZJ0361	750	4	5	5	2	5	5
I-75	ZJ0754	750	3	3	3	3	4	4
I-76	ZJ0700	750	5	5	5	5	4	4
I-77	ZJ0701	750	5	5	5	5	5	5
I-78	ZJ0273	750	5	5	5	4	5	5
I-79	ZJ0702	750	5	4	4	5	4	4
I-80	ZJ0736	750	3	3	3	4	4	4
I-81	ZJ0741	750	4	3	3	4	4	3
I-82	ZJ0738	750	3	3	3	3	4	4
I-83	ZJ0737	750	3	3	3	3	4	4
I-85	ZJ0740	750	2	3	3	3	3	4
I-86	ZJ0755	750	4	4	3	4	4	5
I-87	ZJ0756	750	4	4	3	4	4	4
I-90	ZJ0742	750	4	4	3	4	4	4

I-91	ZJ0743	750	4	4	4	4	4	5
I-92	ZJ0747	750	4	4	3	4	4	4
I-93	ZJ0746	750	4	4	3	4	4	4
I-94	ZJ0745	750	4	4	3	4	4	4
I-95	ZJ0744	750	4	4	3	4	4	4
I-96	ZJ0748	750	4	4	3	4	4	4
I-97	ZJ0749	750	4	4	4	4	4	5
I-98	ZJ0750	750	4	4	4	4	4	5
I-99	ZJ0751	750	3	3	3	4	4	4
I-100	ZJ0752	750	3	3	3	4	4	4
I-101	ZJ0859	750	4	4	4	5	5	5
I-102	ZJ0860	750	4	4	4	4	4	4
I-103	ZJ0861	750	4	4	4	5	5	5
I-110	ZJ0270	750	5	4	5	4	5	4
I-120	ZJ0358	750	0	2	4	0	0	0
I-121	ZJ0359	750	0	0	0	0	0	0

实施例 10 苗后茎叶处理的除草活性剂量梯度试验

以稗草、马唐、牛筋、芥菜、反枝苋和马齿苋为杂草靶标, 进行不同剂量梯度试验。试验设置 3 档剂量。在禾本科杂草生长二叶期、阔叶杂草生长 2 片真叶期时, 将按照配方实例 5 制备的制剂用水稀释成 3 个浓度, 以三个不同剂量对培养的试材进行茎叶喷雾处理。处理后定期观察, 5 级目测法评价化合物的除草活性, 具体试验结果见表五; 部分化合物对敏感杂草看麦娘的除草活性评价见表六。

表 5、苗后茎叶不同剂量处理的除草活性评价

化合物 编号	浙江院 编号	剂量 (g ai/ha)	除草活性指数					
			稗草	马唐	牛筋草	芥菜	反枝苋	马齿苋
I-3	ZJ0679	75	0	0	0	0	3	0
		150	0	0	0	3	4	0
		300	2	0	2	3	4	3
I-4	ZJ0685	75	3	0	2	0	0	0
		150	3	0	5	3	0	0
		300	5	0	5	3	0	0
I-46	ZJ0361	120	4	3	2	3	3	2
		245	5	5	4	3	3	1
		375	5	5	4	4	4	3
I-75	ZJ0754	75	2	0	3	0	3	0
		300	4	3	4	0	4	3
I-76	ZJ0700	75	0	0	2	2	2	0
		150	3	0	3	3	4	0
		300	3	0	4	3	4	0
I-77	ZJ0701	75	0	0	0	0	2	0

		150	3	0	3	0	4	0
		300	4	2	4	3	4	0
I-78	ZJ0273	75	0	0	2	1	5	5
		150	5	3	5	1	5	5
		375	4	5	4	2	5	5
		75	0	0	0	0	3	0
I-79	ZJ0702	150	2	1	3	0	4	0
		300	4	3	4	3	5	0
		75	0	0	0	0	4	0
I-80	ZJ0736	150	4	3	4	0	5	4
		75	2	0	0	0	3	0
I-81	ZJ0741	300	4	2	4	0	4	3
		75	3	0	3	0	4	0
I-82	ZJ0738	300	4	4	5	2	5	3
		75	3	0	3	0	4	0
I-83	ZJ0737	150	4	3	4	0	4	2
		225	4	4	4	0	5	3
		75	2	0	0	0	4	0
I-85	ZJ0740	150	3	0	3	0	4	0
		300	4	3	4	0	4	3
		75	2	0	2	0	4	0
I-86	ZJ0755	300	4	3	4	3	4	4
		75	2	0	0	0	4	0
		150	4	2	3	0	4	2
I-87	ZJ0756	300	4	4	4	0	4	4
		75	2	0	0	0	4	0
		150	4	2	3	0	4	2
I-90	ZJ0742	300	4	2	4	3	4	4
		75	2	0	0	0	3	0
I-91	ZJ0743	75	3	0	3	0	4	0
		150	4	0	4	0	4	3
		300	4	2	4	3	4	4
I-92	ZJ0747	75	3	0	2	0	3	2
		300	4	2	4	3	4	4
I-93	ZJ0746	37.5	2	0	2	0	4	0
		225	4	2	4	0	4	3
I-94	ZJ0745	75	0	0	0	0	3	0
		225	4	3	4	0	4	3
I-95	ZJ0744	75	0	0	0	0	3	0
		300	4	2	4	0	4	4
I-96	ZJ0748	75	2	0	0	0	4	0
		300	4	3	4	2	5	4
I-97	ZJ0749	75	0	0	0	0	4	0
		225	4	3	4	2	4	4
I-98	ZJ0750	75	0	0	0	0	3	0
		300	4	3	4	2	4	3
I-99	ZJ0751	75	2	0	3	0	4	0
		225	4	3	4	3	4	4
I-100	ZJ0752	75	2	0	3	0	4	0
		225	4	3	4	0	4	4

I-101	ZJ0859	75	5	4	4	5	5	5
		150	5	4	5	5	5	5
		300	5	4	5	5	5	5
I-102	ZJ0860	75	5	4	4	5	5	5
		150	5	5	5	5	5	5
		300	5	5	5	5	5	5
I-103	ZJ0861	75	4	4	4	5	4	4
		150	5	4	4	4	4	4
		300	5	5	5	5	5	5
I-110	ZJ0270	75	0	0	2	0	5	5
		150	5	3	5	1	5	4
		375	4	5	4	2	4	4

表 6、部分化合物对敏感杂草看麦娘的除草活性评价

化合物编号	浙江院编号	剂量 (g ai/ha)	看麦娘
I-76	ZJ0700	15	3
		30	4
		45	5
		60	5
		75	5
I-77	ZJ0701	15	4
		30	5
		45	5
		60	5
		75	5
I-78	ZJ0273	15	4
		30	5
		45	5
		60	5
		75	5
I-79	ZJ0702	15	4
		30	5
		45	5
		60	5
		75	5

实施例 11 苗前土壤处理的除草活性剂量梯度试验

在装有试验用土的盆钵中 (直径 9.5cm) 分别均匀地播种稗、马唐、牛筋、芥菜、反枝苋和马齿苋的种子, 覆盖土 0.5cm 厚, 12 小时后将按照配方实例 5 制备的制剂用清水稀释, 以三个不同剂量对培养试材进行土壤表面处理。定期观察各处理植株生长状态、受害症状。5 级目测法评价化合物的除草活性, 具体试验结果见表 7。

表 7: 苗前土壤不同剂量处理的除草活性评价

化合物 编号	浙江院 编号	剂量 (g ai/ha)	除草活性指数					
			稗草	马唐	牛筋草	芥菜	反枝苋	马齿苋
I-3	ZJ0679	75	0	0	0	1	4	0
		150	0	0	0	4	4	2
		300	2	0	0	5	4	3
I-4	ZJ0685	75	0	0	2	0	0	0
		150	2	0	4	4	2	2
		300	3	0	4	4	3	3
I-46	ZJ0361	120	0	2	4	0	0	0
		245	2	2	4	0	0	0
		375	3	2	4	0	0	0
I-75	ZJ0754	75	0	0	3	0	4	0
		300	2	0	4	3	4	4
I-76	ZJ0700	75	0	0	0	0	0	0
		150	0	0	4	0	0	0
		300	0	0	4	0	4	0
I-77	ZJ0701	75	0	0	0	0	0	0
		150	0	0	3	0	0	0
		300	0	0	4	0	2	0
I-78	ZJ0273	75	3	0	2	0	4	4
		150	4	2	4	0	5	4
		375	5	3	4	1	5	5
I-79	ZJ0702	75	0	0	0	0	0	0
		150	0	0	3	0	0	0
		300	0	0	4	2	2	0
I-80	ZJ0736	75	0	2	4	3	4	2
		150	3	2	4	3	5	5
I-81	ZJ0741	75	0	0	0	0	4	0
		300	0	0	3	0	4	4
I-82	ZJ0738	75	0	0	3	0	4	0
		300	4	3	4	4	5	4
I-83	ZJ0737	75	0	0	4	0	4	0
		150	0	0	4	0	4	3
		225	4	2	4	0	4	3
I-85	ZJ0740	75	0	0	0	0	4	0
		150	0	0	3	0	4	0
		300	0	0	4	0	4	3
I-86	ZJ0755	75	0	0	0	0	4	0
		300	3	2	4	3	4	4
I-87	ZJ0756	75	0	0	2	0	4	0
		150	0	0	3	0	4	2
		300	2	0	4	0	4	4
I-90	ZJ0742	75	0	0	0	0	4	3
		300	3	2	4	0	4	4

I-91	ZJ0743	75	0	0	0	4	0
		150	0	0	0	4	0
		300	3	2	2	4	4
I-92	ZJ0747	75	0	0	3	3	0
		300	3	2	4	4	3
I-93	ZJ0746	37.5	0	0	3	4	2
		225	4	2	4	3	4
I-94	ZJ0745	75	0	0	0	3	0
		225	4	3	4	4	4
I-95	ZJ0744	75	0	0	3	0	0
		300	4	3	4	0	4
I-96	ZJ0748	75	0	0	0	3	1
		300	4	3	4	3	4
I-97	ZJ0749	75	0	0	3	0	2
		225	3	3	4	0	4
I-98	ZJ0750	75	0	0	2	0	4
		300	4	3	4	2	4
I-99	ZJ0751	75	0	0	2	0	4
		225	4	3	4	3	4
I-100	ZJ0752	75	2	0	3	0	4
		225	4	3	4	0	4
I-101	ZJ0859	75	1	1	1	1	3
		150	1	1	1	1	3
		300	2	2	2	1	3
I-102	ZJ0860	75	1	1	1	1	3
		150	2	2	2	1	4
		300	3	3	3	2	4
I-103	ZJ0861	75	1	1	1	1	4
		150	1	1	1	1	4
		300	2	2	2	2	4
I-110	ZJ0270	75	3	0	2	0	4
		150	4	2	4	0	4
		375	5	3	4	1	5

实施例 12 苗后茎叶处理的作物安全性试验

在装有试验土的盆钵（直径 12cm）内，分别播种棉花、油菜、大豆、玉米、小麦、水稻的常规或杂交品种，置于 20~25℃温室内生长，待生长到一定时期后，将按照配方实例 5 制备的制剂用水稀释为一定浓度，以不同的剂量对培养的试材进行茎叶喷雾处理。处理后定期观察植株生长状态和受害症状，以 5 级目测法评价化合物的作物安全性，试验结果见表八，结果表明部分化合物对油菜、棉花、大豆、水稻等作物安全。

表 8: 出苗后叶面处理的作物安全性评价

化合物 编号	浙江院 编号	剂量 (g ai/ha)	水稻	小麦	玉米	油菜	棉花	大豆
I-76	ZJ0700	150	3	0	1	1	2	1
		300	3	1	2	2	3	2
		450	4	1	3	3	4	2
I-77	ZJ0701	150	3	0	1	1	2	1
		300	4	1	3	2	3	1
		450	4	1	4	4	4	2
I-78	ZJ0273	75	3	1	2	0	0	1
		150	4	3	3	1	0	2
		300	4	5	5	1	0	3
		450	5	5	5	2	1	3
I-79	ZJ0702	150	3	0	1	1	1	1
		300	3	1	3	2	2	2
		450	4	1	4	4	3	2
I-101	ZJ0859	75	0	1	2	1	2	0
		150	0	3	3	1	2	0
		375	1	2	4	2	3	1
I-102	ZJ0860	75	0	1	2	1	2	0
		150	1	2	2	1	2	0
		375	1	2	3	1	3	1
I-103	ZJ0861	75	0	1	2	1	1	1
		150	1	2	3	2	2	2
		375	1	3	4	3	2	3
I-110	ZJ0270	75	3	--	--	--	--	--
		150	4	--	--	--	--	--
		300	5	--	--	--	--	--

实施例 13 茎叶处理的移栽水稻安全性试验

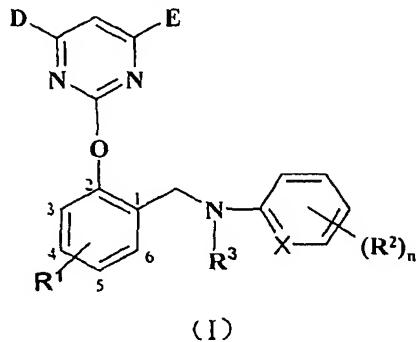
在装有试验土的盆钵（直径 12cm）内，移栽 2-3 叶期的水稻秧苗，置于 20~30℃ 温室中生长，待生长到 4-5 叶期后，将按照配方实例 5 制备的制剂用水稀释为一定浓度，以 150g ai/ha 剂量对水稻秧苗进行茎叶喷雾处理。处理后定期观察植株生长状态和受害症状，以 5 级目测法评价化合物对水稻苗的安全性，试验结果见表 9。

表 9、部分化合物对 4-5 叶期移栽水稻苗安全性评价

化合物 编号	浙江院 编号	剂量 (g ai/ha)	对分蘖的影响	矮化	叶色
I-101	ZJ0859	150	无	<10%	恢复正常
I-102	ZJ0860	150	无	10-15%	稍黄
I-103	Zj0861	150	无	20-25%	稍黄

权利要求

1. 一种 2—嘧啶氧基—N—芳基苯胺衍生物，其结构式如下所示：



其中：

D 或 E 为氢、卤素、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 烷氧基、C₁—C₄ 卤代烷基或 C₁—C₄ 卤代烷氧基，D 和 E 可以是相同的或者不同的基团；

R¹ 为氢、卤素、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 烷氧基，它在苯环上可处于 3、4、5、6 位中的任何一个位置；

R² 为氢、卤素、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 烷氧基、C₁—C₄ 胺甲酰基、C₁—C₄ 烷酯基、C₁—C₄ 卤代烷基、氰基、硝基、羧基或其碱金属盐、碱土金属盐或有机铵盐、C₁—C₄ 烷酰氨基、C₁—C₄ 卤代烷酰氨基、杂环酰氨基、苯或取代苯甲酰氨基、苯并或取代苯并化合物；其中 R² 可以处于苯环的邻位、间位或对位，n=1—3；

R³ 为氢、C₁—C₄ 烷酰基、C₁—C₄ 卤代烷酰基、苯甲酰基或 C₁—C₄ 烷氧乙酰基；

X 为氢或氮。

2. 如权利要求 1 所述的一种 2—嘧啶氧基—N—芳基苯胺衍生物，其特征是其中 D 和 E 两者均为甲氧基。

3. 如权利要求 1 所述的一种 2—嘧啶氧基—N—芳基苯胺衍生物，其特征是 R² 是三氟甲酰氨基，处于邻位、间位或对位的卤素、C₁—C₄ 烷基、C₁—C₄ 烷氧基、三氟甲基、氰基，或硝基取代的苯甲酰氨基，甲基，甲氧基，三氟甲基，C₁—C₄ 烷酯基，羧基或其钠盐、钾盐或铵盐。

4. 如权利要求 1 所述的一种 2—嘧啶氧基—N—芳基苯胺衍生物，其特征是 R³ 为氢、乙酰基、氯乙酰基、二氯乙酰基、苯甲酰基或甲氧乙酰基。

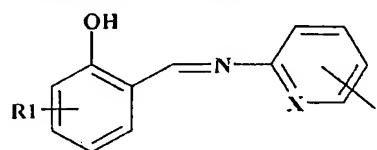
5. 如权利要求 1 所述的一种 2—嘧啶氧基—N—芳基苯胺衍生物，其特征是所述的杂环酰氨基是吡啶、噻吩、噻唑或嘧啶杂环酰氨基。

6、一种如权利要求 1 所述的 2—嘧啶氧基—N—芳基苄胺衍生物的制备方法，其特征是在有机溶剂中和反应温度为室温至溶剂沸点，水杨醛、芳胺和催化剂摩尔比为 1:1~2:0~0.2 时，反应为 0.5 到 12 小时制得中间体 (II)，所述的催化剂是对甲基苯磺酸、甲磺酸、硫酸、盐酸或醋酸；

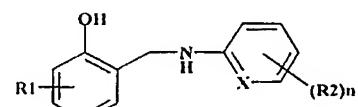
在有机溶剂中和反应温度为室温至摄氏 40 度，反应物 (II) 与还原剂的摩尔比为 1:0.5—2，反应时间为 0.5 至 10 小时制得中间体 (III)，还原剂为硼氢化钠或硼氢化钾；在有机溶剂中和反应温度为室温至摄氏 40 度，催化剂的作用下用氢气还原化合物 (II) 制得中间体 (III)，催化剂是雷式镍 (Raney Ni)、钯碳或铂黑，反应物 (II) 与催化剂的摩尔比为 1:0.01—0.5，反应时间为 0.5 至 10 小时；

在有机溶剂中和反应温度为室温至溶剂沸点，中间体 (III) 与 2-甲砜基-4-D,6-E-取代嘧啶在碱的存在下反应 0.5 到 20 小时制得 2—嘧啶氧基—N—芳基苄胺 (R³=H)，中间体 (III) 与 2-甲砜基-4-D,6-E-取代嘧啶和碱的摩尔比为 1:1.0—1.2:1—5，所述的碱是一价或二价金属的氢化物、烷氧金属化合物或其碳酸盐、三乙胺、吡啶等有机碱；

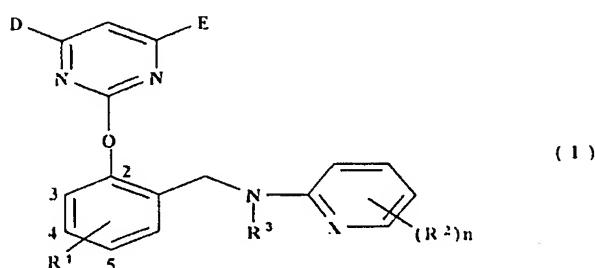
上述 2—嘧啶氧基—N—芳基苄胺 (I, R³=H) 结构式 (I) 所示 (R=H) 的化合物、酸酐或酰氯 R³Cl (R³≠H) 及碱的摩尔比为 1:1.0—4:0—2 时，在溶剂中和室温到回流温度下反应 2—8 小时，制得如结构式 (I) 所示 (R≠H) 的化合物，2—嘧啶氧基—N—芳基苄胺的酰化产物 (I, R³≠H)，其中中间体 (II)、(III) 或结构式 (I) 所示的化合物的结构式如下：



(II)



(III)



(I)

，结构式中 D、E、X、R¹、R² 或 R³ 如权利要求 1 所述。

7、一种如权利要求 5 所述的 2—嘧啶氧基—N—芳基苄胺衍生物的制备方法，其特征是最终产物经硅胶柱层析或重结晶纯化。

8、一种如权利要求 5 所述的 2—嘧啶氧基—N—芳基苄胺衍生物的制备方法，其特征是其中制备中间体 (II) 时，所述的催化剂与芳胺的摩尔比为 0.01—0.1。

9、一种如权利要求 5 所述的 2—嘧啶氧基—N—芳基苄胺衍生物的制备方法，其特征是所述的一价或二价金属的氢化物和烷氧金属化合物是氢化钠、氢化钾、氢化钙、甲醇钠、乙醇钠、甲醇钾、乙醇钾、碳酸钠、碳酸钾或碳酸钙。

10、一种如权利要求 1 所述的 2—嘧啶氧基—N—芳基苄胺衍生物的用途，其特征是农用化学除草剂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/CN01/01395

A - CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D239/34 - 401/12 - 409/12 - A01N43/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B - FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C - DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	EP-A-468695 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 29 Jan. 1992 see the whole document	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

<ul style="list-style-type: none"> * Special categories of cited documents: “N” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “T” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason has specified “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 	<ul style="list-style-type: none"> “F” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 19.12.2001	Date of mailing of the international search report 24.JAN.2002 (24.01.02)
Name and mailing address of the ISA/CN 6 Xicheng Rd - Ximen Bridge - Haidian District, 100088 Beijing, China Telephone No. 86-10-62093075	Authorized officer Zhou Huihui Telephone No. 86-10-62093075

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No
PCT/CN01/01395

EP 168695 A 19920129

IL 58290 A 19920228
AU 8013791 A 19920130
CA 2017510 A 19920128
- ZA9105512 A 19920129
- P198163 A 19920529
BR 9103225 A 19920526
- CN1060289 A 19920115
- JP5163219 A 19930629
- IL 98830 A 19960131
- EP0168695 B1 19960911
- DE6912996 E 19961017
- DE69121996 E 19961017
- IL 212117 B 19960228
- 1E71711 B 19970730
- JP3011315B2 20000515
- KR200936 B1 19960615

国际检索报告

I.P. 申请号

PCT/CN01/01395

A. 主题的分类

C07D239/34 401/12 409/12 A01N43/54

(按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类)

B. 检索领域

(是否是优先权或引用的同族体系和分类号)

IPC 7 C07D A01N

C. 检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

D. 在检索、查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求编
Y	EP-A-468695(IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 1992年1月29日 (见下文)	1-10

 电子文件在C1上的纸页中列出 地同族专利附件

* 以下为参考指南:

"Y" 引用上, 从属或不定特别指明的一般地有技术的文件

"D" 在本发明或其改进或延伸的实施例中

"E" 是本优先权要求书中不公开的文件, 与向是为一篇
相关技术的, 与本发明或其改进或延伸的实施例中

"R" 未公开上, 提出、展览或其他方式公开的文件

"P" 在本发明或其改进或延伸的实施例中

"P" 申请日或优先权日之后公布的任何文件, 无论公开

抵触, 但是引用它是与了解本发明, 早于申请日或

"N" 特别相关的文件, 例如老练文件, 未公开文献或

发明就不公开或不公开能力是有限的

"M" 特别相关的文件, 与本发明或其改进或延伸的实施例
结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见的
权利要求记载的发明不具有创造性

"A" 同族专利成员的文件

E. 优先权日或申请日
2001.11.10

国际检索报告邮局日期

24.1月2002(24.01.02)

F. 代理人和/或答辩人
ISA CN
中国北京市海淀区西土城路6号(100088)
电话: 86-10-62093075

受权官员 周胡斌

电话号码: 86-10-62093075

国际检索报告
关于同族专利成员的报告

国际申请号
PCT/CN01/01395

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
EP468695A	29.01.92	HU58299A	28.02.92
		AU8043791A	30.01.92
		CA2047510	28.01.92
		ZA9105512A	29.04.92
		PT98463A	29.05.92
		BR9103225A	26.05.92
		CN1060289A	15.04.92
		JP5163249A	29.06.93
		IL98830A	31.01.96
		EP468695B1	11.09.96
		DE6912996E	17.10.96
		HU212117B	28.02.96
		IE74711B	30.07.97
		JP3041315B	15.05.00
		KR200936	15.06.00